

УДК 678.029

В. А. Седых¹, Н. С. Никулина², В. В. Козловцев³, А. В. Касперович⁴¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий² Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России³ ОАО «Воронежсинтезкаучук»⁴ Белорусский государственный технологический университет**СВОЙСТВА ОБОЛОЧЕК ВЫСОКОСТИРОЛЬНОГО
ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА И ЕГО МОДИФИКАЦИЙ**

Защита гибкого оптического жгута, применяемого при профилактике желудочных заболеваний, одноразовой и прозрачной оболочкой сокращает продолжительность разборки и стерилизации. Целью работы являлась отработка технологии получения пленок, защитных оболочек из высокостирольного блоксополимера СтироТЭП-65 и оценка их технических показателей. Определено влияние кратности маканий форм в растворы полимеров и концентрации растворов, толщины слоя и природы подложки на упруго-прочностные показатели пленок. Зафиксировано проявление эффекта анизотропии свойств в продольном и поперечном сечении оболочек. Увеличение толщины оболочек приводило к незначительному снижению (на 4%) светопропускания в видимом и инфракрасном диапазоне длины волны. Представлены результаты физико-механических показателей пленок СтироТЭП-65 в присутствии добавок поливинилкарбазола (1 и 5% мас.). Разработана методика отлива оболочек, определено влияние толщины на их свойства, выявлен эффект анизотропии свойств оболочек в продольном и поперечном сечении.

Ключевые слова: термоэластопласт, пленка СтироТЭП-65, эндоскоп, жгут, блоксополимер, прочность, относительное удлинение, толуол, блескомер фотоэлектрический, добавка ПВК, термодинамическая совместимость, полистирольные домены.

V. A. Sedykh¹, N. S. Nikulina², V. V. Kozlovtssev³, A. V. Kasperovich⁴¹Voronezh State University of Engineering Technology²Voronezh Institute of the State Fire Service Emergency Russia³OAO "Voronezhskintezkauchuk"⁴Belarusian State Technological University**PROPERTIES OF COATINGS OF HIGH STYRENE THERMOPLASTIC
ELASTOMERS AND THEIR MODIFICATIONS**

Flexible fiber-optic cables, used to prevent stomach diseases, protected by disposable and transparent coatings reduce the duration of disassembly and sterilization. The aim of this work was to develop technologies for producing films, protective coatings of high-styrene block copolymers Styro TPE-65 and estimation of their technical parameters. It was determined the impact of the multiplicity of dipings in polymer solution and polymer solution concentration, layer thickness and nature of the substrate on the elastic strength properties of the films. The manifestation of the anisotropy of the properties in the longitudinal and transverse cross section of the membranes is fixed. The increase in the thickness of the membranes resulted in a slight decrease in light transmission in the visible and infrared wavelength range. Results of physico-mechanical properties of the films Styro TPE-65 in the presence of polyvinylcarbazole additives are presented. Method for casting membranes is developed, their optimal thickness is determined, the effect of the anisotropy properties of the membranes in the longitudinal and transverse cross-section is observed.

Keywords: thermoplastic elastomer film StyroTPE-65, endoscope, cable, block copolymer, strength, relative elongation, toluene, photoelectric gloss meter, PVC additive, thermodynamic compatibility, polystyrene domains.

Введение. В настоящее время при профилактике желудочных заболеваний широко используются эндоскопы различного назначения. Важнейшим элементом эндоскопов является гибкий оптоволоконный жгут с камерой и

подсветкой. После извлечения устройства из желудка он подвергается разборке и продолжительной стерилизации. Сокращение продолжительности подготовки жгутов является актуальным.

Таблица 1

**Упруго-прочностные показатели экструдированной пленки СтироТЭП-65
вдоль и поперек рукава (толщина 0,03–0,05 мм)**

Толщина, мм	Направление растяжения	Прочность при разрыве f_p , МПа	Удлинение при разрыве		Остаточное удлинение после разрыва	
			относительное E_p , %	приведенное E_p / f_p	относительное $E_{ост}$, %	приведенное $E_{ост} / E_p$
0,04–0,05	Вдоль	63,1	73	1,6	13	0,17
0,03–0,04	Поперек	22,3	136	6,0	20	0,15

Одним из вариантов решения данной задачи является одевание на гибкий оптиковолоконный жгут защитной одноразовой и прозрачной оболочки.

В качестве материала, пригодного для этой оболочки, может быть рекомендован разработанный Воронежским филиалом ФГУП «НИИСК» высокостирольный блоксополимер СтироТЭП-65 [1–8]. Пленки данного блоксополимера характеризуются приемлемой прочностью, эластичностью, и самое главное, прозрачностью.

Целью работы являлась отработка технологий получения пленок, защитных оболочек из СтироТЭП-65 и его композиций с поливинилкарбазолом и оценка их технических показателей.

Основная часть. В качестве эталона сравнения испытывалась пленка СтироТЭП-65, полученная экструзией из расплава через плоскощелевую головку (табл. 1). Были определены показатели прочности при разрыве f_p , относительного E_p и приведенного E_p / f_p удлинения при разрыве, а также остаточного относительного $E_{ост}$ и приведенного $E_{ост} / E_p$ удлинения после разрыва.

В результате испытаний выявлен эффект анизотропии свойств пленки вдоль и поперек рукава, т. е. различие в прочности, удлинении при разрыве. Это объяснялось ориентацией макромолекул полимера вдоль рукава в процессе его вытяжки.

Изучение свойств растворов термоэластопластов. Известно [9], что с ростом концентрации растворов полимеров их вязкость повышается.

Исследовалось влияние концентрации раствора СтироТЭП-65 в толуоле и скорости вращения шпинделя (s62) вискозиметра Брукфиль-

да PV-E на их вязкость. Подтверждено, что с ростом концентрации с 19,0 до 26,8% мас. (в 1,4 раза) уровень вязкости увеличивался с 104 до 330 мПа·с (в 3,2 раза).

Установлено, что с ростом скорости вращения шпинделя с 2,0 до 10,0 мин⁻¹ вязкость растворов независимо от концентрации повышалась. Это объяснялось проявлением тиксотропии за счет эффекта структурной вязкости раствора полимера. Следовательно, при медленном извлечении форм слои растворов будут удерживаться на их поверхности. Дальнейшее увеличение скорости вращения шпинделя с 10 до 100 мин⁻¹ не влияло на вязкость растворов, что характерно для идеальных жидкостей.

Разработка методики отлива полимерных пленок и оболочек из растворов. Пленки, отлитые на горизонтальной поверхности натянутого целлофана из 10%-ного толуольного раствора, характеризовались меньшей прочностью, чем экструдированные, но отличались большим относительным и остаточным удлинением при разрыве (табл. 2).

В раствор 2–3 раза погружали пробирки из стекла ($D = 20$ мм) или пресс-формы ПЭТФ ($D = 30$ мм) в зависимости от толщины пленки. После каждого окунания с форм снимали стеклянной палочкой лишние капельки раствора. В промежутках между маканиями слои раствора сушили на воздухе 10–15 мин.

По завершению процедуры оставляли образцы под вытяжкой в перевернутом вертикальном положении при температуре 20°C на 24 ч. Далее пробирки с полимерной оболочкой выдерживали в изопропиловом спирте 24 ч, а затем извлекали из спирта для просушки на 10–15 мин и вручную снимали оболочки с форм.

Таблица 2

**Упруго-прочностные показатели пленок (толщина 0,15–0,18 мм) СтироТЭП-65,
отлитых на целлофане из 10%-ного раствора толуола**

Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве		Остаточное удлинение после разрыва	
	относительное E_p , %	приведенное E_p / f_p	относительное $E_{ост}$, %	приведенное $E_{ост} / E_p$
17,9	717	40,1	77	0,11

Таблица 3

**Влияние кратности маканий стеклянных форм и концентрации раствора
на упруго-прочностные показатели оболочек СтироТЭП-65**

Толщина, мм	Количество маканий	Прочность при разрыве f_p , МПа	Удлинение при разрыве		Остаточное удлинение после разрыва	
			относительное E_p , %	приведенное E_p/f_p	относительное $E_{ост}$, %	приведенное $E_{ост}/E_p$
26,8% мас. раствор в толуоле						
0,04–0,05	1	15,6	433	27,7	91	0,21
0,12–0,19	2	6,4	190	29,7	36	0,19
0,20–0,28	3	9,4	227	24,1	60	0,26
19,0% мас. раствор в толуоле						
0,06–0,08	2	11,6	175	15,1	21	0,12
0,09–0,11	3	21,4	437	20,4	103	0,24

Таблица 4

**Влияние направления растяжения на упруго-прочностные показатели оболочек СтироТЭП-65,
отлитых на ПЭТФ пресс-форму из 19%-ного раствора в толуоле (двухкратное макание)**

Толщина, мм	Направление растяжения образца	Прочность при разрыве f_p , МПа	Удлинение при разрыве		Остаточное удлинение после разрыва	
			относительное E_p , %	приведенное E_p/f_p	относительное $E_{ост}$, %	приведенное $E_{ост}/E_p$
0,10–0,18	Вдоль	4,4	280	63,7	59	0,21
0,06–0,08	Поперек	6,5	180	27,7	36	0,20

Определение влияния толщины слоев, концентрации раствора блоксополимера и природы подложки на упруго-прочностные показатели оболочек. Установлено, что кратность маканий форм в растворы полимеров и концентрация последних влияли на упруго-прочностные показатели полученных оболочек (табл. 3).

Максимальная прочность ($f_p = 21,4$ МПа) и наибольшее относительное удлинение при разрыве ($E_p = 437\%$) оболочек достигнуты при трехкратном макании формы в раствор СтироТЭП-65 с концентрацией 19,0% мас. Повышение прочности и относительного удлинения при разрыве оболочек, полученных из разбавленных растворов, объяснялось снижением разброса их толщины, которая при количестве маканий, равном 3, для концентрации 28,6% мас. находилась в интервале 0,20–0,28 мм, а для концентрации 19,0% мас. – 0,09–0,11 мм. Увеличение кратности погружений форм в раствор приводила к снижению разброса толщины оболочек, т. к. происходило «залечивание» дефектов пленок.

При большем увеличении диаметра форм зафиксировано проявление эффекта анизотро-

пии свойств в продольном и поперечном сечении оболочек (табл. 4). Так, прочность на разрыв при растяжении в перпендикулярных направлениях отличается на 47,7%, показатель относительного удлинений при разрыве – на 55,5%. Это объяснялось ориентацией макромолекул полимера по поперечному периметру оболочки в результате затрудненной усадки при улетучивании растворителя.

Изучение светопропускающей способности оболочек. Более детальное изучение светопропускания пленок было проведено на Моно-Спектре СФ-56.

Установлено, что увеличение толщины оболочек СтироТЭП-65 от 0,14 до 0,19 мм приводило к незначительному снижению светопропускания в видимом и инфракрасном диапазоне длины волны от 450 до 750 нм, т. е. не являлось лимитирующим фактором.

Подтверждено, что увеличение толщины оболочек приводило к снижению светопропускающей способности (табл. 5), определяемой косвенным методом с помощью блескомера фотоэлектрического ФБ-2. Заметное снижение светопропускания (на 2,0%) выявлено при толщинах оболочек более 0,15 мм.

Таблица 5

Влияние толщины оболочек СтироТЭП-65, отлитых на стекле из 26,8% мас. раствора в толуоле, на их светопропускание

Толщина, мм	Количество маканий	Светопропускание (по белизне), мА
0,04	1	0,99
0,15	2	0,97
0,26	3	0,95

Таблица 6

Влияние кратности маканий стеклянной формы, концентрации раствора и содержания ПВК на упруго-прочностные показатели оболочек СтироТЭП-65

Толщина, мм	Количество маканий	Прочность при разрыве f_p , МПа	Удлинение при разрыве		Остаточное удлинение после разрыва	
			относительное E_p , %	приведенное E_p/f_p	относительное $E_{ост}$, %	приведенное $E_{ост}/E_p$
1% мас. ПВК на ТЭП (сухой остаток 18% мас.)						
0,05–0,12	2	15,3	418	27,3	94	0,22
0,09–0,14	3	20,2	490	24,3	99	0,20
5% мас. ПВК на ТЭП (сухой остаток 16% мас.)						
0,05–0,10	2	12,6	223	17,7	68	0,30
0,14–0,19	3	18,5	342	18,5	110	0,32

Таблица 7

Упруго-прочностные показатели оболочек СтироТЭП-65 в присутствии ПВК, отлитых на ПЭТФ пресс-форму

Толщина, мм	Направле- ние растя- жения	Прочность при разрыве f_p , МПа	Удлинение при разрыве		Остаточное удлинение после разрыва	
			относительное E_p , %	приведенное E_p/f_p	относительное $E_{ост}$, %	приведенное $E_{ост}/E_p$
1% мас. ПВК на ТЭП (сухой остаток 18% мас.)						
0,05–0,10	Вдоль	13,3	320	24,0	79	0,25
0,04–0,08	Поперек	21,8	440	20,2	94	0,21
5% мас. ПВК на ТЭП (сухой остаток 16% мас.)						
0,06–0,10	Вдоль	13,6	128	9,4	37	0,28
0,06–0,14	Поперек	15,8	280	17,7	108	0,38

Модификация оболочек термоэластопластов добавками ПВК. Для образцов оболочек на основе СтироТЭП-65 в присутствии 1% и 5% мас. поливинилкарбазола (ПВК), также характерно увеличение прочности и относительного удлинения при разрыве, при увеличении толщины (количества маканий) (табл. 6). Так, при концентрации 1% мас. ПВК для двух маканий прочность при разрыве составляет 15,3 МПа, а для трех – 20,2 МПа; при концентрации 5% мас. прочность при разрыве возрастает от 12,6 МПа при 2 маканиях до 18,5 МПа при 3 маканиях.

Для образцов, содержащих ПВК, сохраняется эффект анизотропии упруго-прочностных показателей вдоль и поперек оболочек (табл. 7). Это объясняется ориентацией макромолекул по

поперечному периметру оболочки в результате затрудненной усадки улетучивания растворителя СтироТЭП-65.

Рост содержания ПВК от 1,0 до 5,0% приводит к снижению прочности от 21,8 МПа до 15,8 МПа, относительного удлинения при разрыве от 440 до 280% и увеличению относительного остаточного удлинения после разрыва от 94 до 108% при поперечном растяжении.

Прочность при разрыве с ростом содержания ПВК до 5% уменьшается незначительно (на 2,3%).

Присутствие ПВК в СтироТЭП-65 в интервале от 1 до 5% мас. не влияет на приведенное остаточное удлинение (табл. 6). Подтверждена термодинамическая совместимость СтироТЭП-65

и ПВК до концентрации 1% мас. Уменьшение прочности оболочек СтироТЭП-65 в присутствии ПВК в интервале от 1 до 5% мас. объясняется, по-видимому, проникновением макромолекул ПВК в полистирольные домены ТЭП и нарушением его кристаллической структуры. Присутствие добавки ПВК в СтироТЭП-65 в диапазоне длинны волны от 300 до 1100 нм снизило светопропускание оболочек на 25–35%.

Заключение. Разработана методика отливки оболочек для оптоволоконных жгутов эндоскопа многократным маканием форм разного диаметра в растворы СтироТЭП-65. Определена оптимальная толщина оболочек

по упруго-прочностным показателям и светопропусканию, а также выявлен эффект анизотропии свойств оболочек, полученных разными методами в результате ориентации макромолекул.

Подтверждена термодинамическая совместимость СтироТЭП-65 и поливинилкарбазола при его содержании до 1%. Показано падение прочности оболочек от 1 до 5% по причине проникновения макромолекул поливинилкарбазола в полистирольные домены СтироТЭП-65. Осуществлена модификация упруго-прочностных свойств пленок СтироТЭП-65 введением добавок ПВК.

Литература

1. Ашпина О., Салихов И. Перерабатываем шины // *The Chemical Journal*. 2011. № 1–2, С. 58–61.
2. Стиролюкс общая презентация [Электронный ресурс] // BASF в РФ: [сайт]. URL: <http://www.basf.ru> (дата обращения 25.03.2013).
3. Продукция СтироТЭП-70 [Электронный ресурс] // Воронежский филиал ФГУП «НИИ синтетического каучука»: [сайт]. URL: <http://www.niisk.vrn.ru> (дата обращения 25.03.2013).
4. Свойства высокостирольного бутадиен-стирольного блок-сополимера / Алексеев А. А. [и др.] // *Пластические массы*. 2013. № 3. С. 12–15.
5. Изучение технических и технологических свойств СтироТЭП-65 / Седых В. А. [и др.] // *Вестник воронежского государственного университета инженерных технологий*. 2013. № 4. С. 175–178.
6. Бутадиен-стирольные термоэластопласты со специальными свойствами / Седых В. А. [и др.] // *Труды БГТУ*. 2014. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 87–90.
7. Study of the thermoplastic elastomer properties of the new generation / V. Sedyh [et. al.] // *Industrial-Academic Networks In Cooperation Activities For Pharmaceutical, Chemical and Food Fields: L'Aquila*, 17–18 September, 2010. P. 175–178.
8. Изучение модифицированных бутадиен-стирольных термопластов / Седых В. А. [и др.] // *Вестник ВГУИТ*. 2014. № 4 (62). С. 162–166.
9. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.

References

1. Ashpina O., Salihov I. Recycle Tires. *The Chemical Journal*, 2011, no. 1–2, pp. 58–61 (in Russian).
2. *Stiroluks obshchaya prezentatsiya* [Stiroluks general presentation]. Available at: <http://www.basf.ru> (accessed 25.03.2013).
3. *Produktsiya Stirotep-70* [Products Stirotep-70]. Available at: <http://www.niisk.vrn.ru> (accessed 25.03.2013).
4. Alekseev A. A., Lobanov A. V., Osipchik V. S., Glukhovskoy V. S., Aristov V. M., Alekseev A. A. ml. Properties of high styrene butadiene-styrene block copolymer. *Plasticheskiye massy*, 2013, no. 3, pp. 12–15 (in Russian).
5. Sedykh V. A., Karmanova O. V., Moskaliev A. S., Ramazanov S. R. Study of technical and technological properties Stirotep-65. *Vestnik Voronezhskogo Gosudarstvennogo Universiteta Inzhenernykh Tekhnologiy* [Bulletin of Voronezh State University of Engineering Technology], 2013, no. 4, pp. 175–178 (in Russian).
6. Sedykh V. A., Karmanova O. V., Kaspiarovich A. V., Moskaliev A. S. Butadiene-styrene thermoplastic elastomers with special properties. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2014, no. 4, Chemistry, Technology of Organic Substances and Biotechnology, pp. 87–90 (in Russian).
7. Study of the thermoplastic elastomer properties of the new generation / V. Sedyh [et. al.]. *Industrial-Academic Networks In Cooperation Activities For Pharmaceutical, Chemical and Food Fields*. 17–18 September, L'Aquila, 2010. P. 175–178.

8. Sedyh V. A., Zhukov A. V., Tarasova A. L., Shcherbak N. V. Study of modified butadiene-styrene thermoplasts. *Vestnik Voronezhskogo Gosudarstvennogo Universiteta Inzhenernykh Tekhnologii* [Bulletin of Voronezh State University of Engineering Technology], 2014, no. 4, pp. 162–166 (in Russian).

9. Tager A. A. *Fiziko-khimiya polimerov* [Physical chemistry of polymers]. Moscow, *Nauchnyy mir* Publ., 2007. 576 p.

Информация об авторах

Валерий Александрович Седых – кандидат технических наук, доцент. Воронежский государственный университет инженерных технологий (394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, Российская Федерация). E-mail: kaftpp14@mail.ru

Надежда Сергеевна Никулина – кандидат технических наук, доцент. Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России (394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, 231, Российская Федерация). E-mail: vigps@mail.ru, vigps_onirio@mail.ru

Виталий Владимирович Козловцев – начальник смены ОАО «Воронежсинтезкаучук» (394014, г. Воронеж, Ленинский проспект, 2, Российская Федерация). E-mail: kaftpp14@mail.ru

Андрей Викторович Касперович – кандидат технических наук, доцент. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andkasp@mail.ru

Information about the authors

Valeriy Alexandrovich Sedykh – Ph. D. Engineering, associate professor. Voronezh State University of Engineering Technology (19, Revolutsii Ave., 394036, Voronezh, Russian Federation). E-mail: kaftpp14@mail.ru

Nadezhda Sergeevna Nikulina – Ph. D. Engineering, associate professor. Voronezh Institute of the State Fire Service Emergency Russia (231, Krasnoznamennaya str., 394052, Voronezh, Russian Federation). E-mail: vigps@mail.ru, vigps_onirio@mail.ru

Vitaliy Vladimirovich Kozlovtssev – shift supervisor. ОАО “Voronezhskhsintezkauchuk” (2, Leninskiy Ave., 394014, Voronezh, Russian Federation). E-mail: kaftpp14@mail.ru

Andrey Victorovich Kaspiarovich – Ph. D. Engineering, associate professor. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andkasp@mail.ru

Поступила 19.02.2015